

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 5月31日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-163489

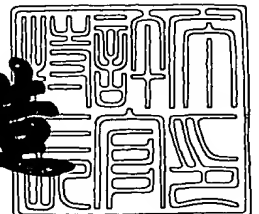
出 願 人
Applicant(s):

富士ゼロックス株式会社

2001年 1月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3111135



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE00-00333

【提出日】 平成12年 5月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 19/08

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 穴澤 一則

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 下谷 啓

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 渡邊 浩之

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境 4 3 0 グリーンテクなかい 富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 清水 正昭

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171



【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法、並びにその製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 系内を 1. 3 P a 以下に減圧し、少なくとも含炭素液状物質を供給して系内を 1. 3 k P a ～ 9 3. 3 k P a とし、アーク放電を行い、該アーク放電により発生する放電プラズマ中に含炭素液状物質を供給し、該含炭素液状物質を分解もしくは励起して、カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法。

【請求項 2】 前記含炭素液状物質が、有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法。

【請求項 3】 前記含炭素液状物質が、石油系液体、鉱物油および脂肪酸エステル of the いずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法。

【請求項 4】 少なくとも、真空チャンバー内にアーク放電を行って放電プラズマを発生させる一対の電極が設けられ、かつ、前記真空チャンバー内にキャリアガスを供給し得るガス供給手段と、前記放電プラズマ中に導入管から含炭素液状物質を供給し得る原料供給手段と、を具備することを特徴とするカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置。

【請求項 5】 前記原料供給手段が含炭素液状物質を霧状に供給し得ることを特徴とする請求項 4 に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置。

【請求項 6】 さらに、前記一対の電極間の距離を調整し得る間隙調整手段を具備することを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置。

【請求項 7】 前記一対の電極のうち、少なくとも一方の電極を冷却し得る冷却手段が設けられていることを特徴とする請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法、並びにその製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

1985年に発見された C_{60} を代表とするフラーレンや1991年に発見されたカーボンナノチューブは、それまでの炭素物質とは異なる特異な電子物性を示すため、グラファイト、アモルファスカーボン、ダイヤモンドとは異なる新しい炭素の同素体として注目を集めている。

【0003】

例えば、 C_{60} や C_{70} に代表されるフラーレンは、それら以外にも多数の種類があり、多数の炭素原子が球状の籠型に配置されて一つの分子を構成している。またフラーレンは、ベンゼン等の有機溶媒に可溶なため取り扱い性がよく、超伝導体や半導体としての性質だけでなく、高い光官能効果を示すので、電子写真感光材料としての応用も考えられている。さらに、フラーレンの内部に異種の元素をドーピングしたり、外部に多種の化学官能基を付与することで、機能性材料として有効な物性が発現する。

【0004】

一方、カーボンナノチューブ（以下、単に「ナノチューブ」ということがある）は、フラーレンと同様、炭素のみを構成元素とした新しい材料であり、光官能効果、半導体材料等としての機能を有することが発見され、電子工業の各分野における活用が望まれている。特に、ナノチューブは、わずかに原子配列の仕方（カイラリティ）が変化することで、半導体にも、導体にもなり得ることから、ナノメーターサイズの低次元電気伝導材料やスイッチング素子としての期待も高い。また、電界放出型の電子源や水素貯蔵材料としても注目されているほか、トンネル電子顕微鏡や原子間力顕微鏡の探針としての利用も試みられている。

【0005】

従来、フラーレンやナノチューブは、レーザーアブレーション法、アセチレンガスを用いた化学気相成長法（CVD法）、炭素棒電極を原料としたアーク放電による方法等で製造されてきた。フラーレンやナノチューブがアーク放電やレーザーアブレーション法等の方法で生成される科学的根拠については、現在でも不明である。

【0006】

フラーレンやカーボンナノチューブの製造に関しては、大量合成を目的に種々の方法が検討されてきた。初期において考案された抵抗加熱法は、希ガス中で2本のグラファイトの先端を接触させ、数十Aから数百Aの電流を通電させることにより、グラファイトを加熱、蒸発させるものであった。しかし、この方法では、グラム単位の試料を得ることは非常に困難であるため、現在ではほとんど用いられていない。

【0007】

レーザーアブレーション法とは、グラファイトにYAGレーザーのようなパルスレーザーを照射し、グラファイト表面でプラズマを発生させ、煤を生じさせる方法である。この方法の特徴は、後述のアーク放電法に比べ、 C_{60} フラーレンの生成効率が高く、また、純度の高いナノチューブやフラーレンが得られることにある。

【0008】

化学気相成長法では、原料としてアセチレンガスやメタンガスを用い、原料ガスの化学分解反応により、高純度のナノチューブやフラーレンが製造できる。最近では、フッ素化合物を化学処理し、電子線照射等により効率良くナノチューブを製造する方法も発見されている。

【0009】

化学気相成長法における化学反応は、原料の熱分解過程に依存しているので、純度の高いナノチューブを製造することが可能である。また、原料がガスなので、原料の連続投入も可能である。しかし、化学気相成長法は熱平衡反応なので、成長速度が極めて遅いという問題がある。またフッ素化合物を原料とした化学気相成長法は、高い製造効率を有し、かつ、その技術は多重壁のナノチューブを製

造することにおいて有効であるが、電子素子として有望視されている単一壁のナノチューブの製造には不向きである。

【 0 0 1 0 】

アーク放電法とは、グラファイト棒を陰極と陽極に用い、HeやAr等の希ガス中で、印加電圧を数十Vとし、電極間に数十Aの電流を流すことで、アーク放電を起こし、その結果、陽極先端部は約4000℃程度まで温度が上昇し、陽極の先端部が蒸発して、ナノチューブやフラーレンを含有する煤が陰極や装置の内壁に堆積するというものである。ナノチューブやフラーレンはその煤の中に数%程度の割合で含まれている。フラーレンはベンゼン等の有機溶媒に溶かし、液体クロマトグラフ法で煤から分離して精製する。ナノチューブは分子サイズが大きいので、溶解可能な有機溶媒は存在せず、煤から超音波法や熱処理法等により分離して精製する。また陽極にNi化合物や鉄化合物を含有させると、触媒作用が発現し、単一壁のナノチューブを効率良く製造することができる。

【 0 0 1 1 】

上記アーク放電法において、グラファイト棒を電極として用いると、アークプラズマ中に多量に存在する電子やイオンが陽極側のグラファイト棒に衝突する。その結果、グラファイト棒の先端の温度は約4000℃まで上昇し、炭素のイオンや中性粒子が多量に放出される。これらが、陰極やチャンバーに付着したり、陽極側に再付着する過程で、フラーレンやナノチューブが生成され则认为されている。しかし、アークプラズマ中では、励起されたイオンや電子との衝突により、複雑な化学反応が多様に起きているので、炭素イオンの量や運動エネルギーを安定に制御することが難しく、フラーレン、ナノチューブとともに多量のアモルファスカーボン粒子およびグラファイト粒子が生成し、それらの混在した煤になってしまう。しかも、煤中のナノチューブやフラーレンの濃度は極めて低く、数%以下である。

【 0 0 1 2 】

従って、煤からナノチューブやフラーレンを分離精製すると、結果的に、きわめて少ない量のナノチューブやフラーレンしか得られない。フラーレンはベンゼン等の有機溶媒に溶けるので、高純度の精製が容易である。しかしながら、ナノ

チューブは化学処理や超音波振動法で分離精製しても、アモルファスカーボンやグラファイト粒子を完全に取り除くことは不可能であり、高い濃度での単離はできない。従って、従来のアーク放電法では、一度に製造できるナノチューブおよびフラーレンの量は極めて少なく、製造効率は著しく低い。かかる状況から、フラーレンおよびカーボンナノチューブの大量生産が望まれている。

【0013】

一般に、アーク放電法にてカーボンナノチューブやフラーレンを製造する際には、電極としてグラファイトが使用されるが、この電極がアーク放電により、CやC₂などのカーボン種を含むプラズマを発生させる。このカーボン種がフラーレンやカーボンナノチューブのソースとなっていることは明らかである。従って、カーボンナノチューブやフラーレンを大量合成するには、このソースを大量に供給すれば、それに応じた量の炭素物質を製造することができるはずである。しかし、従来は、ソースの供給は電極自体のみであったため、放電時間が長くなるにつれ陽極電極が短くなってしまふ。大量合成をしようとするれば、グラファイト電極を安定的に、かつ、連続的に供給しなければならなく、そのための装置を実現しようとするとは複雑な機構になるか、あるいは大型な装置にならざるを得ない。

【0014】

このことはグラファイトをターゲットとしたレーザーアブレーション法でも同様で、ナノチューブやフラーレンの含有率は多少高くなる傾向にあるものの、アーク放電法と同様に、煤の大量合成は困難である。

【0015】

従って、従来の製造方法では、製造効率が低く、得られる煤に含まれるナノチューブやフラーレンの純度が低いことに課題がある。特に、数nmオーダーの電子スイッチング素子を実現する材料として期待されているナノチューブを効率良く製造するには、純度の高いナノチューブを多量に製造できる工業的製造方法および製造装置が必要とされている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物濃度が低く、純度の高いナノチューブやフラーレンを高い製造効率で、連続的に製造し得る製造方法および製造装置を提供することである。

【 0 0 1 7 】

【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み、鋭意研究の結果、本発明者らは、炭素源として含炭素液状物質を使用し、含炭素液状物質を放電プラズマ中に供給する装置を使用すると、高純度および高収率でナノチューブおよびフラーレンが得られることを発見し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、

【 0 0 1 8 】

< 1 > 系内を 1 . 3 P a 以下に減圧し、少なくとも含炭素液状物質を供給して系内を 1 . 3 k P a ~ 9 3 . 3 k P a とし、アーク放電を行い、該アーク放電により発生する放電プラズマ中に含炭素液状物質を供給し、該含炭素液状物質を分解もしくは励起して、カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法である。

【 0 0 1 9 】

< 2 > 前記含炭素液状物質が、有機溶媒であることを特徴とする< 1 >に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法である。

【 0 0 2 0 】

< 3 > 前記含炭素液状物質が、石油系液体、鉱物油および脂肪酸エステル of いずれかであることを特徴とする< 1 >に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法である。

【 0 0 2 1 】

また、本発明は、

< 4 > 少なくとも、真空チャンバー内にアーク放電を行って放電プラズマを発生させる一対の電極が設けられ、かつ、前記真空チャンバー内にキャリアガスを供給し得るガス供給手段と、前記放電プラズマ中に導入管から含炭素液状物質を供給し得る原料供給手段と、を具備することを特徴とするカーボンナノチュー

ブおよび／またはフラーレンの製造装置である。

【 0 0 2 2 】

< 5 > 前記原料供給手段が含炭素液状物質を霧状に供給し得ることを特徴とする< 4 >に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置である。

【 0 0 2 3 】

< 6 > さらに、前記一对の電極間の距離を調整し得る間隙調整手段を具備することを特徴とする< 4 >または< 5 >に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置である。

【 0 0 2 4 】

< 7 > 前記一对の電極のうち、少なくとも一方の電極を冷却し得る冷却手段が設けられていることを特徴とする< 4 >～< 6 >のいずれかに記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置である。

【 0 0 2 5 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法とその製造方法に使用される製造装置について、図 1 を参照して説明する。

【 0 0 2 6 】

《 1. ナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置 》

本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置は、図 1 に示すように、少なくとも、真空チャンバー 1 0 内にアーク放電を行って放電プラズマを発生させる一对の電極 1 1 a、1 1 b が設けられ、前記真空チャンバー内にキャリアガスを供給し得るガス供給手段 1 7 と、前記放電プラズマ中に含炭素液状物質を供給し得る導入管 1 5 を具備した原料供給手段 1 6 と、からなる。

【 0 0 2 7 】

真空チャンバー 1 0 は、ステンレス等の金属製であるのが好ましい。真空チャンバー 1 0 には、系内を減圧するためのロータリーポンプ 1 4 および圧力測定のための圧力計（図示せず）が設置されている。また、真空チャンバー 1 0 内に設けられる電極 1 1 a および 1 1 b は、直流または交流電圧を印加するために

電源 1 8 と接続されている。電極 1 1 a および 1 1 b は、図面上、左右に対向して配置されている。なお、安定して放電プラズマを発生させることできれば、電極の配置はこれに限定されるものではない。

【 0 0 2 8 】

電極材料としては、カーボン、鉄、銅、ステンレス、ニッケル、タングステン、タンタル、モリブデン等のいずれかを使用するのが好ましいが、高温のアーク放電を起こすために、高融点のカーボン、タングステンを使用するのがより好ましい。また、カーボンを電極とした場合、電極に、ニッケル、イットリウム、カーボン粉末等の公知の触媒を含有させると、これらの作用により、単一壁ナノチューブの生成を促進させることができる。なお、上記触媒を電極に含有させる方法としては、電極に 1 以上の穴を設けて触媒を充填する方法や電極作製時に触媒を混合する方法等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

電極 1 1 a、1 1 b には、これらを冷却し得る冷却手段（図示せず）が設けられているのが好ましい。冷却手段を設ける場合には、熱伝導率の高い銅を電極材料として使用するのが好ましい。かかる冷却手段を設けると、電極が冷却されてその温度が一定に保たれ、アーク放電を安定して発生させることができる。冷却手段を設ける電極としては陽極（交流の場合は径の小さい電極、以下同様）、陰極（交流の場合は径の大きい電極、以下同様）のいずれでもよい。陽極に冷却手段を設けると陽極の過熱を抑制でき、陰極に設けると析出するナノチューブやフラーレンのグラファイト化を防ぐことができる。冷却手段による冷却方法としては、電極を支持する支持体に、銅等からなる水冷パイプを巻きつけて冷却する方法や少なくとも一方の電極にキャリアガスを吹き付ける方法等を挙げることができる。

【 0 0 3 0 】

直流および交流のいずれを使用した場合も、一方の電極が他方の電極より小径であることが好ましい。特に、直流の場合は、陽極が陰極より小径であることが好ましい。図 1 においては、電極 1 1 a が電極 1 1 b より小径となっている。また電極 1 1 a、1 1 b の電極面（放電面）を平行とすると、安定なアーク放電の

発生が可能となり、気相でフラーレン等の成長をさらに促進させることができる。

【 0 0 3 1 】

電極 1 1 a は可動装置（間隙調整手段） 1 3 に支持されている。可動装置 1 3 により、電極 1 1 a は、その軸方向に移動が可能となっており、アーク放電時の電極 1 1 a、1 1 b 間の距離（電極間距離）を容易に調整することができる。したがって、可動装置 1 3 により、放電中に電極 1 1 a が消耗しても、電極間距離を一定に保つことができる。なお、図面上、可動装置 1 3 は電極 1 1 a 側に配されているが、電極 1 1 b 側に配しても、電極 1 1 a および 1 1 b 双方に配しても構わない。但し、電極 1 1 a が消耗した際、電極 1 1 a、1 1 b の間隙の位置を変えることなく電極間距離を調整し得る点で、可動装置 1 3 は電極 1 1 a 側に配されているのが好ましい。

【 0 0 3 2 】

本発明の製造装置には、含炭素液状物質を真空チャンバー 1 0 内の放電プラズマ中に導入するための導入管 1 5 が設けられており、導入管 1 5 の含炭素液状物質の噴霧口 1 5' は、電極間の中央であって、発生する放電プラズマにできるだけ近い位置に設けるのが好ましい。この導入管 1 5 は電極間で発生する放電プラズマ中に含炭素液状物質を供給するために用いられる。導入管 1 5 から含炭素液状物質が霧状（ミスト状）に供給されることで、放電プラズマ中に効率良く含炭素液状物質が供給され、これが炭素源となってフラーレンやナノチューブが生成される。従って、このような装置を使用すれば、従来のカーボン電極間でのみ生成するナノチューブやフラーレンよりもその収量を向上させることができる。

【 0 0 3 3 】

導入管 1 5 の噴霧口 1 5' 側と反対側の端部は枝分かれしており、枝分かれの一方は、含炭素液状物質が充填されている原料供給手段 1 6 に接続され、他の一方は、キャリアーガスボンベ 1 7 と接続されている。但し、キャリアーガスボンベ 1 7 は導入管 1 5 と別系統で真空チャンバー 1 0 と連結していてもよい。また、原料供給手段 1 6 はヒーター 1 9 を設けた構成としてもよい。原料供給手段 1 6 にヒーター 1 9 を設ければ、液体原料を加熱し気化させて、含炭素液状物質を

チャンバー内に導入することも可能となる。このような構成としても、含炭素液状物質が放電プラズマ中に、高濃度の気体状態で供給されるので、効率良くナノチューブやフラーレンを生成させることができる。

【 0 0 3 4 】

《 2 . ナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法 》

本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法は、系内を 1 . 3 P a 以下に減圧し、少なくとも含炭素液状物質を供給して系内を 1 . 3 k P a ～ 9 3 . 3 k P a とし、アーク放電を行い、該アーク放電により発生する放電プラズマ中に前記含炭素液状物質を供給し、該含炭素液状物質を分解もしくは励起して、カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンを生成させるものである。

【 0 0 3 5 】

以下、図 1 を参照して、本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 6 】

まず、ロータリーポンプ 1 4 を使用して、真空チャンバー 1 0 内を 1 . 3 P a (10^{-2} T o r r) 以下まで減圧する。キャリアーガスボンベ 1 7 からキャリアー気体として、ヘリウム、アルゴン、水素、窒素、酸素、二酸化炭素のうちいずれかを導入管 1 5 を通じて真空チャンバー 1 0 内に導入し、再び、 1 . 3 P a 以下まで減圧して真空チャンバー 1 0 内に大気が残留しないようにする。このような減圧、キャリアーガス置換、減圧からなる工程を必要に応じて複数回行う。

【 0 0 3 7 】

含炭素液状物質が充填された原料供給手段 1 6 から、導入管 1 5 を通じて真空チャンバー 1 0 内に含炭素液状物質を必要に応じてキャリアーガスとともに、圧力が 1 . 3 k P a (1 0 T o r r) ～ 9 3 . 1 k P a (7 0 0 T o r r) 、好ましくは、 3 9 . 9 k P a (3 0 0 T o r r) ～ 7 9 . 8 k P a (6 0 0 T o r r) になるまで供給し、かかる範囲で製造時の圧力を一定とする。

【 0 0 3 8 】

前記含炭素液状物質としては、有機溶媒や石油系液体、鉱物油または脂肪酸エステル等を使用するのが好ましい。

有機溶媒としては、常温（15℃）で液体であり、150℃以下で気化しやすいものが好ましく、具体的には、アセトン等のケトン類；メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール等のアルコール類；ペンタン、ヘキサン、オクタン等の液状パラフィン炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；メチルエーテル、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトニトリル、クロロフォルム、塩化エチレン、塩化メチレン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、等が挙げられる。

【0039】

石油系液体としては、ケロシン、ガソリン、重油、ナフサ類、アイソパー類等；鉱物油としては、ギヤー油、タービン油、マシン油、切削油等；脂肪酸エステルとしては、オリーブ油、椰子油、サラダ油、ニシン油等の動植物油等；がそれぞれ挙げられる。

【0040】

また上述した含炭素液状物質に触媒として、鉄化合物、ニッケル化合物、イットリウム化合物等を溶解および／または分散させることで、原料を持続的に投入しても、単一壁ナノチューブの製造を容易に実現させることができる。鉄化合物としてはフェロセン、ニッケル化合物としてはニッケロセン、イットリウム化合物としては硝酸イットリウム、を使用するのが好ましい。

【0041】

含炭素液状物質を導入後、電極11a、11bに電圧を印加してアーク放電を行う。アーク放電を行うには、電極間に交流もしくは直流の電圧を印加し、10A～1000Aの電流、好ましくは20A～100Aの電流を流す。アーク放電時は、電流値が一定になるように、電圧もしくは電極間距離を変化させる。電圧は10～40Vが好ましく、20～30Vがより好ましい。一方、電極間距離は0.1～10mmとするのが好ましく、1～5mmがより好ましい。

【0042】

また、アーク放電を行う前に、コンタクトアーク処理を行ってもよい。コンタクトアーク処理とは、電極同士を接触させておき、電圧を印加してから、可動装置13により一定の電極間距離まで電極11a、11bを離して、放電プラズマ

を発生させる処理をいう。かかる処理により、安定した放電プラズマが容易、かつ、迅速に得られる。

【 0 0 4 3 】

放電プラズマ中に供給された含炭素液状物質は、分解もしくは励起されて、その一部はナノチューブやフラーレンとして電極 1 1 b もしくは真空チャンバー 1 0 の内壁面に生成される。

【 0 0 4 4 】

以上から、本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法は、含炭素液状物質を導入管 1 5 を通じて、好ましくは霧状（ミスト状）に噴霧してアーク放電プラズマ中に供給し、ナノチューブやフラーレンの気相成長を促進するものである。このような方法によれば、原料を連続的に供給することができ、ナノチューブやフラーレンの連続製造が可能となる。

【 0 0 4 5 】

さらに、原料となる液体の種類も上述のような炭素を含有する含炭素液状物質であればよいので原料の選択幅が広く、生産における経済性や耐環境性を向上させることが容易である。また原料の不純物濃度を低下させることで、製造するナノチューブやフラーレンの純度をさらに向上させることができる。

【 0 0 4 6 】

本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置もしくは製造方法であれば、液体の含炭素液状物質を使用し、放電プラズマ中に噴霧することで、炭素を含む化合物を多量に導入することが可能になり、非常に速い成長速度を実現することができる。

【 0 0 4 7 】

本発明の製造方法によれば、ナノチューブおよびフラーレンを同時に製造することが可能であるが、放電時の系内の圧力を制御することで選択的にナノチューブまたはフラーレンを割合的に多く製造することができる。すなわち、圧力を高くすることでナノチューブを、圧力を低くすることでフラーレンを、割合的により多く製造することができる。

【 0 0 4 8 】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの例に制限されるものではない。

【0049】

(実施例1)

図1に示す装置を使用して、含炭素液状物質としてアセトンを用い、ナノチューブおよびフラーレンを製造した。電極11aおよび11bにはそれぞれ外径5mmおよび15mmのグラファイト棒を用いた。電源18は交流電源とした。

【0050】

真空チャンバー10内をロータリーポンプ14により 1.3 Pa (10^{-2} Torr) 以下に減圧し、その後、Heを導入し、容器内をHe置換した。この工程を3回繰り返し、最終的に 1.3 Pa に減圧した。その後、アセトンを導入管15を通して真空チャンバー10内に供給し、製造時の圧力を 66.5 kPa (500 Torr) とした。

【0051】

コンタクトアーク処理を行って電極11a、11b間にアーク放電を発生させてから、可動装置13により電極間を2mm程度離れた。含炭素液状物質を供給しながら圧力を 66.5 kPa に維持して40秒間アーク放電を行った後、容器内を大気圧に戻し、電極に付着している炭素物質を取り出した。なお、放電時に印可した電圧は、周波数 50 Hz 、電圧 200 V の交流であり、 70 A の電流が流れた。アーク放電時の含炭素液状物質の供給量は 200 ml/min とした。

【0052】

電極11b (外径15mmの電極) に付着した炭素物質の重さは 184 mg であった。生成した炭素物質をSEM (走査型電子顕微鏡、日立S-4500) で観察した結果を図2に示す。

【0053】

図2のSEM写真 (10000 倍) からわかるように、ナノチューブが多く生成し、不純物が極めて少ないことが確認された。このSEM写真から得られた炭素物質中のナノチューブの純度を見積もると、 $70\% \sim 90\%$ であることがわか

った。またTEM（透過型電子顕微鏡、日立H-9000）観察より、10nm～50nmの多層カーボンナノチューブが生成しているのが確認された。

【0054】

なお、上記ナノチューブの純度は、任意の場所（電極上の堆積物）から採取した炭素物質のSEM写真の複数枚から、ナノチューブと、フラーレンおよびその他の物質（グラファイトやアモルファスカーボン等）と、の面積比を算出し、これを体積比にして求めた（以下の実施例および比較例についても同様）。

【0055】

（実施例2）

電極11a（外径5mmの電極）を陽極とし、直流電源（電圧200V、電流70A）を使用した以外は実施例1と同様にして、ナノチューブおよびフラーレンを製造した。放電後の外径15mmの電極に付着した炭素物質の重さは1.385gであった。また、ナノチューブの純度は75～90%であった。

【0056】

上記条件で作製した際の真空チャンバー10の内壁面に付着した炭素物質を回収し、ベンゼンで抽出したところ、フラーレンが得られた。なお、真空チャンバー10内の圧力を1.3kPa～93.1kPaの間において変化させて実験したところ、いずれの圧力でもナノチューブとフラーレンとが生成した。

【0057】

（実施例3）

電極11a（外径5mmの電極）を陽極とし、電極11aの電極面に2mm径の円柱状の穴を開けて、そこにNi粉末3重量部、Y粉末1重量部およびカーボン粉末2重量部からなる混合粉末を充填した以外は、実施例2と同様の条件でナノチューブおよびフラーレンを製造した。その結果、炭素物質が312mg得られ、TEM観察より、直径1nm～2nmの単層カーボンナノチューブが生成していることが確認された。また、ナノチューブの純度は60～85%であった。

【0058】

（実施例4）

含炭素液状物質にケロシンを使用した以外は実施例1と同様にしてナノチュー

ブおよびフラーレンを製造した。放電後の電極 1 1 b（外径 1 5 m m の電極）に付着した炭素物質の重さは 2 1 7 m g であった。また、ナノチューブの純度は 6 0 ～ 8 0 % であった。得られた炭素物質を S E M 観察および T E M 観察した結果、多層カーボンナノチューブの生成が確認された。

【 0 0 5 9 】

（比較例 1）

含炭素液状物質を使用しない代わりに、ヘリウムガスを真空チャンバー 1 0 内に供給し、製造時の圧力を 6 6 . 5 k P a とした以外は、実施例 1 と同様にしてナノチューブおよびフラーレンを製造した。放電後の電極 1 1 b（外径 1 5 m m の電極）に付着した炭素物質は 9 . 4 m g であった。得られた炭素物質について S E M 観察を行った。図 3 の S E M 写真（1 3 0 0 0 倍）から明らかなように、グラファイトやアモルファスカーボン等、ナノチューブやフラーレン以外の物質が多く生成しているのが確認された。ナノチューブの純度は 4 5 ～ 6 0 % であった。

【 0 0 6 0 】

以上、実施例 1 ～ 4 および比較例の結果から、本発明の製造装置および製造方法を使用すれば、生成する炭素物質の量が向上するだけでなく、ナノチューブの純度が向上することがわかる。また、実施例 3 に示すように、製造時に触媒成分を共存させると、単層カーボンナノチューブが選択的に得られることがわかる。

【 0 0 6 1 】

【発明の効果】

以上のように、本発明の製造方法および製造装置によれば、純度の高いカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンを大量生産することができるので、工業的有用性は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の製造装置の一実施例を示す概略図である。

【図 2】 本実施例により得られた炭素物質の S E M 写真である。

【図 3】 比較例により得られた炭素物質の S E M 写真である。

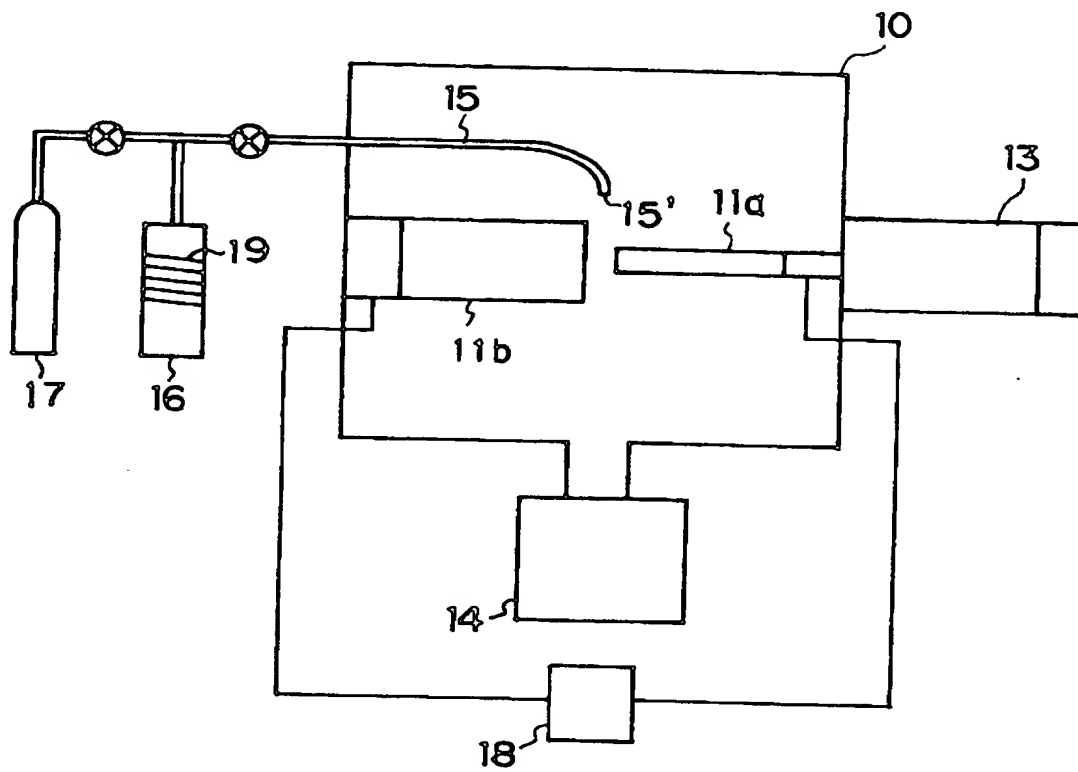
【符号の説明】



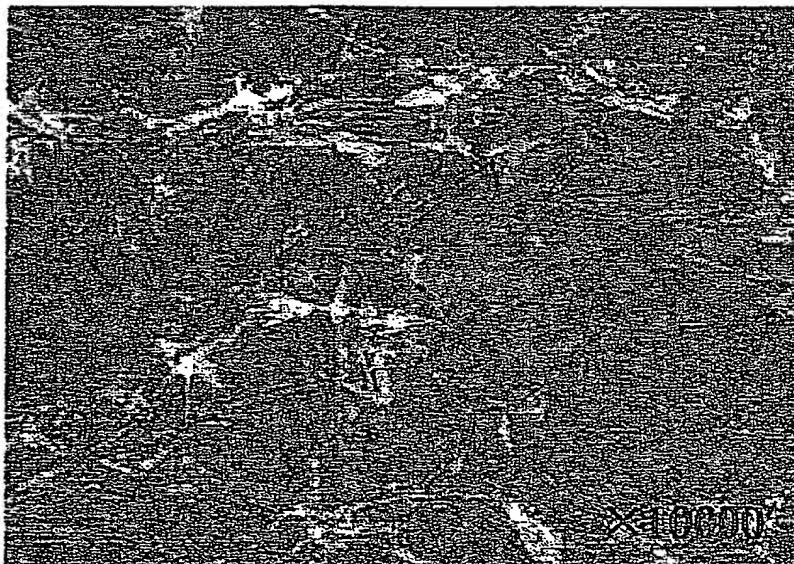
- 10・・・真空チャンバー
- 11a、11b・・・電極
- 13・・・可動装置
- 14・・・ロータリーポンプ
- 15・・・導入管
- 15'・・・噴霧口
- 16・・・原料供給手段
- 17・・・ガスポンベ
- 18・・・電源
- 19・・・ヒーター

【書類名】 図面

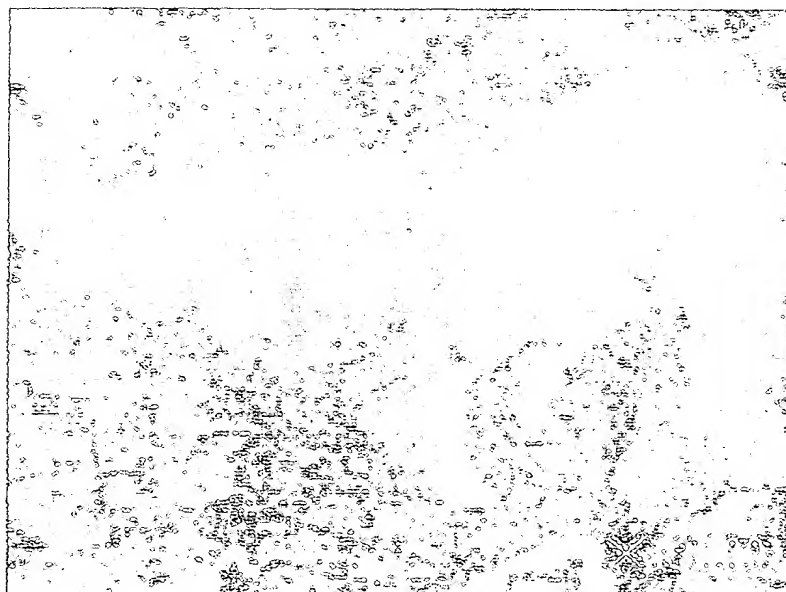
【図1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 純度の高いナノチューブやフラーレンを高い製造効率で、連続的に製造し得る製造方法および製造装置の提供。

【解決手段】 系内を 1.3 Pa 以下に減圧し、少なくとも含炭素液状物質を供給して系内を $1.3 \text{ kPa} \sim 93.3 \text{ kPa}$ とし、アーク放電を行い、該アーク放電により発生する放電プラズマ中に含炭素液状物質を供給し、該含炭素液状物質を分解等して、カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブ等の製造方法である。また、少なくとも、真空チャンバー 10 内にアーク放電を行って放電プラズマを発生させる一対の電極 11a、11b が設けられ、かつ、前記真空チャンバー 10 内にキャリアーガスを供給し得るガス供給手段 17 と、前記放電プラズマ中に導入管 15 から含炭素液状物質を供給し得る原料供給手段 16 と、を具備することを特徴とするカーボンナノチューブ等の製造装置である。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2000-163489
受付番号 50000677779
書類名 特許願
担当官 佐藤 浩聡 7664
作成日 平成12年 7月26日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002060
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100079049
【住所又は居所】 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】 中島 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995
【住所又は居所】 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】 加藤 和詳

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279
【住所又は居所】 東京都新宿区新宿四丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】 西元 勝一

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025
【住所又は居所】 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿ビル7階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】 福田 浩志



【書類名】 手続補正書

【整理番号】 FE00-00333

【提出日】 平成12年 6月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2000-163489

【補正をする者】

 【識別番号】 000005496

 【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【発送番号】 039842

【手続補正 1】

 【補正対象書類名】 特許願

 【補正対象項目名】 特許出願人

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】

 【特許出願人】

 【識別番号】 000005496

 【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

 【ブルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 1 6 3 4 8 9
受付番号	5 0 0 0 0 7 5 0 9 3 9
書類名	手続補正書
担当官	佐藤 浩聡 7 6 6 4
作成日	平成 1 2 年 7 月 2 6 日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】	000005496
【住所又は居所】	東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号
【氏名又は名称】	富士ゼロックス株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100079049
【住所又は居所】	東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 H K 新宿ビ ル 7 階 太陽国際特許事務所
【氏名又は名称】	中島 淳

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名 信越化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005496]

1. 変更年月日	1996年 5月29日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区赤坂二丁目17番22号
氏 名	富士ゼロックス株式会社